

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-312221

(43)Date of publication of application : 28.11.1995

(51)Int.Cl. H01M 4/36
H01M 6/16
// H01M 10/40

(21)Application number : 06-103909

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 18.05.1994

(72)Inventor : NAKAJIMA YASUMASA
IMACHI HIROSHI

(54) POSITIVE ELECTRODE BLACK MIX

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide nonaqueous electrolyte battery having high energy density per battery volume, especially lithium battery, by improving charging rate of a positive active material per positive electrode black mix unit volume.

CONSTITUTION: A positive electrode black mix contains a positive electrode A active material, conductive agent, and binder. A positive electrode active material whose longest particle radius of each one of particles of positive electrode active materials is set to 1.00-1.20 times of the mean particle radius of each positive electrode active material particles and whose shortest particle radius is set to 0.80-1.00 time of the mean particle radius is used for the positive electrode black mix.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 23.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-312221

(43)公開日 平成7年(1995)11月28日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/36				
6/16	Z			
// H 0 1 M 10/40	Z			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平6-103909	(71)出願人	000006688 株式会社ユアサコーポレーション 大阪府高槻市城西町6番6号
(22)出願日	平成6年(1994)5月18日	(72)発明者	中嶋 保正 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ アサコーポレーション内
		(72)発明者	井町 宏 大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ アサコーポレーション内

(54)【発明の名称】 正極合剤

(57)【要約】

【目的】 正極合剤単位体積当りの正極活物質の充填率を高めて、電池体積当りのエネルギー密度の高い非水電解質電池、特にリチウム電池を提供することを目的とする。

【構成】 正極活物質、導電剤および結着剤を含有する正極合剤であって、正極活物質の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子が、それぞれ1個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.00倍～1.20倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.80倍～1.00倍である正極活物質を用いた正極合剤とすることにより、上記目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質、導電剤および結着剤を含有する正極合剤であって、正極活物質の粒子のそれぞれ 1 個ずつの粒子が、それぞれ 1 個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の 1.00 倍～1.20 倍、最短粒子半径が平均粒子半径の 0.80 倍～1.00 倍である正極活物質を用いたことを特徴とする正極合剤。

【請求項 2】 前記正極活物質の粒子の平均粒子半径が、60 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の正極合剤。

【請求項 3】 請求項 1 記載の正極活物質とこれ以外の正極活物質を混合したものを 100 重量%としたとき、請求項 1 記載の正極活物質が 20 重量%以上であることを特徴とする正極合剤。

【請求項 4】 前記導電剤の粒子のそれぞれ 1 個ずつの粒子が、それぞれ 1 個ずつの導電剤の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の 1.00 倍～1.20 倍、最短粒子半径が平均粒子半径の 0.80 倍～1.00 倍である導電剤を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の正極合剤。

【請求項 5】 前記導電剤の平均粒子半径が、5 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の正極合剤。

【請求項 6】 請求項 1、2 又は 3 記載の正極活物質と前記導電剤を混合したものを 100 重量%としたとき、前記導電剤が 1～25 重量%である混合物を用いることを特徴とする正極合剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にリチウム電池などの非水電解質電池の正極合剤およびその正極合剤を用いた非水電解質電池に関するものである

【0002】

【従来の技術】非水電解質電池、リチウム電池として正極活物質にカルコゲン化合物、負極に金属リチウム、炭素質材料などを用いた一次電池及び二次電池がある。このような電池の構成は、正極活物質粒子と導電剤であるグラファイト、アセチレンブラックなどの炭素粒子、そしてそれぞれの粒子の結着剤としてポリテトラフルオロエチレン、有機固体電解質とを混合してペースト状にし、ステンレス網またはステンレス板などの基板に充填または塗布してシート状としたものを正極とし、セパレーターを介して負極である金属リチウムシートまたはステンレス板に金属リチウムシート、炭素質材料と前記結着剤を混合してペースト状にし、ステンレス網またはステンレス板などの基板に充填または塗布してシート状としたものを張り合わせたものを重ね合わせたものを電池缶に収納または、ステンレス板などの周縁部に封口剤を充填して電池としていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記正極活物質はその粒子形状が不定形で最長粒子半径が平均粒子半径の 1.20 倍を越え、最短粒子半径が平均粒子半径の 0.80 倍未満であり、正極合剤単位体積当りの正極活物質の充填率が低い。そのために、電池体積当りのエネルギー密度も低いのが現状である。さらに導電剤についてもグラファイトのように粒子形状が不定形なものやアセチレンブラックのような二次粒子、三次粒子構造を持つものを導電剤として使用した場合も正極合剤単位体積当りの正極活物質の充填率が低い原因となる。

【0004】本発明は、この問題を解消すべくなされたものであって、その目的とするところは、正極合剤単位体積当りの正極活物質の充填率を高めて、電池体積当りのエネルギー密度の高い非水電解質電池、特にリチウム電池を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明の正極合剤およびその正極合剤を用いた電池は正極活物質として前記正極活物質の粒子のそれぞれ 1 個ずつの粒子がそれぞれ 1 個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の 1.00 倍～1.20 倍、最短粒子半径が平均粒子半径の 0.80 倍～1.00 倍である正極活物質、導電剤として前記導電剤の粒子のそれぞれ 1 個ずつの粒子がそれぞれ 1 個ずつの導電剤の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の 1.00 倍～1.20 倍、最短粒子半径が平均粒子半径の 0.80 倍～1.00 倍である導電剤が使用されてなる。図 1、図 2 にそれぞれ本発明の 1 個の正極活物質および導電剤の粒子の断面図を示す。

【0006】本発明における正極活物質は正極活物質の粒子のそれぞれ 1 個ずつの粒子が、それぞれ 1 個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の 1.00 倍～1.20 倍、最短粒子半径が平均粒子半径の 0.80 倍～1.00 倍である正極活物質、正極活物質の粒子のそれぞれ 1 個ずつの粒子の平均粒子半径が 60 μm 以下である正極活物質、および本発明における正極活物質とそれ以外の正極活物質を混合したものを 100 重量%としたとき本発明における正極活物質が 20 重量%以上の正極活物質を本発明の正極合剤に使用することにより正極合剤単位体積当りの活物質充填率が向上し、本発明の非水電解質電池に前記正極合剤を使用することにより電池体積当りのエネルギー密度が向上する。

【0007】正極活物質の粒子のそれぞれ 1 個ずつの粒子が、それぞれ 1 個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の 1.20 倍を越えたもの、最短粒子半径が平均粒子半径の 0.80 倍未満である正極活物質、正極活物質の粒子のそれぞれ 1 個ずつの粒子の平均粒子半径が 60 μm を越える正極活

物質および本発明における正極活物質とそれ以外の正極活物質を混合したものを100重量%としたとき本発明における正極活物質が20重量%未満の正極活物質を使用した正極合剤およびその正極合剤を用いた非水電解質電池は、正極合剤単位体積当りの活物質充填率および電池体積当りのエネルギー密度は向上しない。

【0008】なお、本発明における正極活物質は正極活物質の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.00倍～1.10倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.90倍～1.00倍である正極活物質、また本発明における正極活物質とそれ以外の正極活物質を混合したものを100重量%としたとき本発明における正極活物質が50重量%以上である正極活物質を本発明の正極合剤およびその正極合剤を用いた非水電解質電池に使用することが好ましい。

【0009】本発明における導電剤は導電剤の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個の導電剤の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.00倍～1.20倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.80倍～1.00倍である導電剤、導電剤の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子の平均粒子半径が5μm以下である導電剤、および本発明における導電剤および正極活物質を混合したものを100重量%としたとき本発明における導電剤が1～25重量%以上の混合物を本発明の正極合剤に使用することにより正極合剤単位体積当りの活物質充填率が向上し、本発明の非水電解質電池に前記正極合剤を使用することにより電池体積当りのエネルギー密度が向上する。

【0010】導電剤の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個の導電剤の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.20倍を越えたもの、最短粒子半径が平均粒子半径の0.80倍未満である導電剤、導電剤の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子の平均粒子半径が5μmを越える導電剤および本発明における導電剤および正極活物質を混合したものを100重量%としたとき本発明における導電剤が1～25重量%の混合物を使用した正極合剤およびその正極合剤を用いた非水電解質電池は、正極合剤単位体積当りの活物質充填率および電池体積当りのエネルギー密度は向上しない。

【0011】なお、本発明における導電剤は導電剤の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個の導電剤の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.00倍～1.10倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.90倍～1.00倍である導電剤、また本発明における導電剤および正極活物質を混合したものを100重量%としたとき本発明における導電剤が1～10重量%である混合物を本発明の正極合剤およびその正極合剤を用いた非水電解質電池に使用することが好ましい。

【0012】なお、本発明の正極合剤に使用される正極活物質は、一次電池用として MnO_2 、二次電池用として MoO_3 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 LiV_2O_6 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiCrO_2$ 、 $LiNiO_2$ 等があるがこれらには、限定されない。また、導電剤としてはグラファイト、カーボンブラック、金属粉、導電性セラミック、導電性高分子等があるがこれらには、限定されない。

【0013】正極は例えば上記正極活物質、導電剤およびポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、イオン伝導性高分子固体電解質材料などの結着剤と混練して正極合剤を作製後その正極合剤を集電体としてのアルミニウムやステンレスなどからなる箔などに圧延または塗布し、キュアリングして作製される。

【0014】

【作用】本発明の正極合剤およびその正極合剤を用いた非水電解質電池では、正極合剤単位体積当りの活物質充填率が向上し、電池体積当りのエネルギー密度が向上する。その理由として、本発明における正極活物質および導電剤を用いて正極合剤を作製した場合、前記正極活物質および導電剤の粒子形状をできるだけ球状に近くなるように制限しているために正極合剤中で粒子同志の接触回数が多く、接触面積が大きくなり、粒子がより密に重なり合う。そして、前記正極活物質および導電剤以外の体積が減少し正極合剤単位体積当りの活物質充填率が大きくなる。本発明以外の正極活物質を使用した場合は、粒子形状が不定形で正極合剤中ではランダムに粒子が存在した場合、粒子同志の接触回数は本発明の場合に比べて少なく、接触面積も小さくなり、よって、前記正極活物質および導電剤以外の体積が本発明の場合より増加し正極合剤単位体積当りの正極活物質充填率は小さくなる。また、本発明における正極活物質と本発明以外の正極活物質を混合したものを100重量%としたとき、前記正極活物質が20重量%以上であると正極合剤単位体積当りの正極活物質充填率は、従来のものに比較して向上が見られる。また、正極活物質の平均粒子半径が60μmを越えてしまうと放電中または充電中に前記正極活物質内での Li イオンなどのカチオンが拡散しにくくなり、放電特性または充電特性が低下するので好ましくない。本発明の導電剤の平均粒子半径が5μmを越えてしまうと、正極合剤中に存在する導電剤の個数が少なくなり、導電剤の接触面積も小さくなり、正極合剤中の電子伝導が低下し放電または充電特性が低下してしまう。本発明の正極活物質と本発明の導電剤を混合したものを100重量%としたとき前記導電剤が1重量%未満では正極合剤中の電子伝導が低下し放電または充電特性が低下してしまう。25重量%を越えると正極合剤中の正極活物質が占める割合が小さくなり、結果として正極合剤単位体積当りの正極活物質充填率が低下してしまう。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】一次電池用正極活物質として本発明の正極活物質の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.00倍～1.20倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.80倍～1.00倍であり、その正極活物質の粒子の平均粒子半径が60 μ m以下であるMnO₂を100g、導電剤として本発明の導電剤の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個ずつの導電剤の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.00倍～1.20倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.80倍～1.00倍であり、その導電剤の平均粒子半径が5 μ m以下であるグラファイトを10gを混合し、さらに結着剤としてイオン伝導性高分子固体電解質材料40g、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.025gを混合して正極合剤ペーストを得た。また、上記イオン伝導性高分子固体電解質材料はエチレンオキシドのモノアクリレート、同ジアクリレート、同トリアクリレートからなる混合物をプロピレンカーボネートにLiClO₄を溶解したものに溶解してなるものである。

【0017】次に上記正極合剤ペーストをステンレス基板上にキャストし不活性ガス雰囲気中で100℃で1時間放置することにより硬化させステンレス基板上にシート状の正極合剤を得た。得られた正極合剤の厚さは約250 μ mであった。

【0018】次にアゾビスイソブチロニトリル0.05gを上記イオン伝導性高分子固体電解質材料100gに溶解したものを上記正極合剤上にキャストし上記と同様に硬化させて、上記正極合剤上にセパレータとしてイオン伝導性高分子固体電解質被膜を形成した。得られた被膜の厚さは、20 μ mであった。

【0019】以上のようにして得たステンレス基板と正極合剤とイオン伝導性高分子固体電解質被膜とからなる*

* 複合シートを、1cm×1cmの大きさに切り出し、この複合シートのイオン伝導性高分子固体電解質被膜上に、厚さ100 μ mの金属リチウムを負極として取り付けて、図3に示す構造の、即ちステンレス基板9と正極合剤10とイオン伝導性高分子固体電解質被膜11と負極12とステンレス基板13とからなる電池を作製した。

【0020】得られた電池に1kg/cm²の荷重を掛け、その状態で20℃にて0.1mA/cm²の定電流で放電終止電圧2.0Vで放電試験を行った。

【0021】なお、比較例として、一次電池用正極活物質として正極活物質の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.22倍～2.00倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.55倍～0.79倍であり、その正極活物質の粒子の平均粒子半径が62～70 μ mであるMnO₂を100g、導電剤として導電剤の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個ずつの導電剤の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.21倍～1.40倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.60倍～0.77倍であり、その導電剤の平均粒子半径が7～10 μ mであるグラファイトを10gを混合し、その他は上記と同様の方法で作製した正極合剤を用いた電池も上記と同様の方法で作製した。ただし、正極合剤ペースト作製においてイオン伝導性高分子固体電解質は65g、アゾビスイソブチロニトリルは0.033g必要であった以外は、上記と同様である。

【0022】以上のように2種類の電池の正極合剤体積当りの活物質充填密度および放電特性から電池体積当りのエネルギー密度の比較を行った。

【0023】表1、表2に放電試験における正極活物質利用率、正極合剤体積当りの活物質充填密度および電池体積当りのエネルギー密度を示す。

【0024】

【表1】

	実施例	従来例
正極活物質平均粒子半径 (μ m)	60以下	62～70
正極活物質平均粒子半径に対する最長粒子半径比	1.00～1.20	1.22～2.00
正極活物質平均粒子半径に対する最短粒子半径比	0.80～1.00	0.55～0.79

【0025】

【表2】

7	実施例	8
従来例		
導電剤平均粒子半径 (μm)	5以下	7~10
導電剤平均粒子半径に対する 最長粒子半径比	1.00~1.20	1.21~1.40
導電剤平均粒子半径に対する 最短粒子半径比	0.80~1.00	0.60~0.77
正極活物質、導電剤混合粉体における 導電剤の重量比 (重量%)	9.1	9.1
正極合剤単位体積中の正極活物質 充填率 (vol%)	32	23
放電試験における正極活物質利用率 (%)	85	75
電池体積当りのエネルギー密度 (Wh/l)	323	205

【0026】表1、表2から明らかなように、正極合剤単位体積当りの活物質充填率や電池体積当りのエネルギー密度において、本発明の正極合剤およびその正極合剤を用いた非水電解質電池は従来例に比べて優れていることがわかる。

【0027】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように正極活物質の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個の正極活物質の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.00倍~1.20倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.80倍~1.00倍、前記正極活物質の粒子の平均粒子半径が60 μm 以下、前記正極活物質と前記以外の正極活物質を混合したものを100重量%としたとき前記正極活物質が20重量%以上である混合物、導電剤の粒子のそれぞれ1個ずつの粒子がそれぞれ1個ずつの導電剤の粒子の平均粒子半径に対して、最長粒子半径が平均粒子半径の1.00倍~1.20倍、最短粒子半径が平均粒子半径の0.80倍~1.00倍、前記導電剤の平均粒子半径が5 μm 以下、前記正極活物質と前記導電剤を混合したものを100重量%としたとき前記導電剤が1~25重量%である混合物を*

*用いた正極合剤では、その単位体積当りの正極活物質充填率は向上し、その正極合剤を用いた非水電解質電池では、電池体積当りのエネルギー密度が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における正極活物質の断面図である。

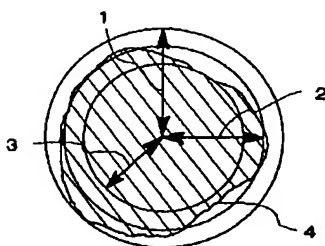
【図2】本発明における導電剤の断面図である。

【図3】実施例における電池の断面図である。

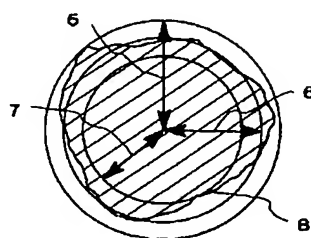
【符号の説明】

- 1 本発明における正極活物質の最長粒子半径
- 2 本発明における正極活物質の平均粒子半径
- 3 本発明における正極活物質の最短粒子半径
- 4 本発明における正極活物質
- 5 本発明における導電剤の最長粒子半径
- 6 本発明における導電剤の平均粒子半径
- 7 本発明における導電剤の最短粒子半径
- 8 本発明における導電剤
- 9 ステンレス基板
- 10 正極合剤
- 11 イオン伝導性高分子固体電解質被膜
- 12 負極
- 13 ステンレス基板

【図1】



【図2】



【図3】

